

(C) WPI / DERWENT

AN - 2001-127105 [14]

AP - JP19990079127 19990324; [Previous Publ. JP2000272924]

CPY - MITG

DC - A60 E31 G01 P84

DR - 1508-P 1508-U

FS - CPI;GMPI

IC - C01G49/00 ; C01G49/08 ; G03G9/083 ; H01F1/00 ; H01F1/11

MC - A12-L05C2 E05-B03 E05-E02D E05-L01 E10-C04E E31-P02C E31-P02D E31-P05
E35-U G01-A05 G06-G05M3 - [01] A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720
M782 M904 M905 N513 Q130 Q333 Q348 R032 R036; R03239-K R03239-M
R03239-P; 1508-P 1508-U- [02] A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720
M782 M904 M905 M910 N513 Q130 Q333 Q348 R032 R036; R01508-K R01508-M
R01508-P; 1508-P 1508-U- [03] A212 A313 A350 A422 A424 A425 A427 A428 A429 A430 A548 A940 B114
B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720 M782 M904
M905 N513 Q130 Q333 Q348 R032 R036 R043; 0032-12301-K 0032-12301-M
0032-12301-P- [04] A212 A313 A350 A422 A424 A425 A427 A428 A429 A430 A548 A940 B114
B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720 M782 M904
M905 N513 Q130 Q333 Q348 R032 R036 R043; 0032-12302-K 0032-12302-M
0032-12302-P- [05] A212 A313 A350 A422 A424 A425 A427 A428 A429 A430 A548 A940 B114
B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720 M782 M904
M905 N513 Q130 Q333 Q348 R032 R036 R043; 0032-12303-K 0032-12303-M
0032-12303-P- [06] A422 A960 B415 B702 B713 B720 B797 B815 B832 C710 G001 G002 G011
G012 G013 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G221 H401 H481 J011 J171 K431
K432 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530
M531 M540 M620 M630 M782 M904 M905 N153 Q130 Q332 Q348 R032 R036 R043;
0032-12304-K 0032-12304-M- [07] B414 B711 B712 B713 B720 B741 B751 B752 B831 C017 H581 H582 H583
H7 H713 H721 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M272 M281 M282 M283 M312 M320 M321
M322 M323 M332 M342 M383 M391 M392 M393 M411 M510 M520 M530 M540 M782
M904 M905 N153 Q130 Q332 Q348 R032 R036 R043; 0032-12305-K 0032-12305-M- [08] A313 A960 B415 B702 B713 B720 B797 B815 B832 C710 G001 G002 G011
G012 G013 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G221 H401 H481 J011 J171 K431
K432 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530
M531 M540 M620 M630 M782 M904 M905 N153 Q130 Q332 Q348 R032 R036 R043;
0032-12306-K 0032-12306-M- [09] H721 J0 J011 J1 J171 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M262 M281 M320 M416 M620 M782 M904 M905 N153 Q130 Q332 Q348 R032
R036 R043; 0032-12307-K 0032-12307-M

PA - (MITG) MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

PN - JP3544317B2 B2 20040721 DW200448 C01G49/08 014pp

- JP2000272924 A 20001003 DW200114 C01G49/08 010pp

PR - JP19990079127 19990324

XA - C2001-037161

XIC - C01G-049/00 ; C01G-049/08 ; G03G-009/083 ; H01F-001/00 ; H01F-001/11

AB - JP2000272924 NOVELTY - The iron oxide particles comprises core with
outer covering of metal component and a silicon (Si) component. A
coating of chemical agent capable of imparting hydrophobic property is
provided on core particles where 0.01-0.3 weight% (wt.%) of Si

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-272924

(P2000-272924A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 G 49/08

識別記号

F I

C 0 1 G 49/08

テ-マ-ト* (参考)

A 4 G 0 0 2

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-79127

(22) 出願日 平成11年3月24日 (1999.3.24)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 宮園 武志

岡山県玉野市日比6丁目1-1

(72) 発明者 三輪 昌宏

岡山県玉野市日比6丁目1-1

(74) 代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外1名)

Fターム (参考) 4G002 AA04 AA06 AA07 AA10 AA12

AB04 AB05 AE01 AE02

(54) 【発明の名称】 酸化鉄粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸油量、電気抵抗、磁気特性、耐環境性等の諸特性をバランス良く向上させた、特に静電複写磁性トナー用材料粉、塗料用黒色顔料粉の用途に主に用いられる酸化鉄粒子を提供する。

【解決手段】 粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分を、酸化鉄に対してその存在量をケイ素に換算して0.2~1.0wt%含有し、ケイ素成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって外殻が被覆され、かつ0.01~0.3wt%のケイ素成分が露出した芯粒子に、疎水性薬剤を被覆した。

によるマグネタイト粒子は、流動性が悪くしかも、輸送時の振動等により、粉体の充填密度が上がりすぎ、トナー化時の作業性を著しく低下させるという問題がある。

【0009】特開平5-213620号公報においては、ケイ素成分を中心と表面部にわけ、残留磁化のバランスよく、流動性も良好であり、抵抗の高いマグネタイト粒子が開示されている。ところが、細線再現性が改善された画質が得られるものの、吸湿により環境安定性に問題がある。

【0010】特開平6-230603号公報においては、磁性体粒子にSi又はTi等の微粒子を混合後、カップリング剤にて処理されている磁性酸化鉄粒子について開示されている。これにより流動性は改善されるものの、混合粉体である為、均一性に問題があり、後に製造されるトナー中の磁性体含有量に不均一が生じるという問題がある。

【0011】特開平6-230604号公報においては、メチル基、トリメチル基及びオクチルシランから選ばれる物でSi微粒子又はTi微粒子が被覆された物を混合した磁性酸化鉄粒子について開示されている。これにより流動性は改善されるものの、混合粉末である為、均一性に問題があり、後に製造されるトナー中の磁性体含有量に不均一が生じるという問題がある。

【0012】また、特開平7-267646号公報においては、無水ケイ酸を用いて、耐吸湿性、磁気特性に優れた磁性粉が開示されている。しかし、使用されているケイ素成分が無水ケイ酸であり、粒子生成反応途中から無水ケイ酸を添加するという記載にあるように、磁性粉粒子内で無水ケイ酸が独立した微粒子として存在する上、粒子中心部にはケイ素成分がないことにより、残留磁化が高く、また、流動性においても未だ不十分である。

【0013】さらに、特開平9-59025号公報においては、ケイ素等を使用し、流動性や黒色度に優れた磁性粉が開示されている。しかし粒子径の割に保磁力が高いため、画像の細線化の改良及び流動性において、未だ不十分である、という問題がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれら従来技術の課題を解決すべくなされたもので、残留磁化と保磁力が低く、電気抵抗が高く、しかも作業性、流動性、分散性及び耐環境性に優れた酸化鉄粒子およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討の結果、酸化鉄粒子の中心にケイ素成分、鉄以外の金属成分を含有するのみならず、芯粒子の外殻部にケイ素成分と結合した、Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti

る金属化合物によって芯粒子外殻を被覆させ、かつ芯粒子表面にケイ素成分を0.01~0.3wt%露出させた後、更に疎水性薬剤を被覆させることで上記目的が達成しうることを知見して本発明に到達した。なお、本発明で芯粒子とは疎水性薬剤にて被覆される直前の酸化鉄粒子をいう。また、本発明で外殻部とは、芯粒子表面より鉄(Fe)を芯粒子内の全Feに対して、40wt%溶解させたところまでの部分を芯粒子外殻部とし、そこから中心までを芯粒子内殻部とする。

【0016】かかる知見に基づく、本発明の【請求項1】の酸化鉄粒子の発明は、粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分を、酸化鉄に対してその存在量をケイ素に換算して0.2~1.0wt%含有し、ケイ素成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって外殻が被覆され、かつ0.01~0.3wt%のケイ素成分が露出した芯粒子に、疎水性薬剤を被覆したことを特徴とする。なお、以下ケイ素成分量はケイ素に換算していることを指す。

【0017】本発明の【請求項2】の酸化鉄粒子の発明は、請求項1において、酸化鉄粒子の外殻部と内殻部とでFeに対するZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti各成分の濃度が外殻部の方が高く、かつ表層部の方が高くなるように勾配をつけ、かつ、粒子全体中のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti各成分の総量が各金属元素に換算して酸化鉄粒子に対して0.2~4.0wt%であることを特徴とする。

【0018】本発明の【請求項3】の酸化鉄粒子の発明は、請求項1又は2において、疎水性薬剤の被覆量が炭素に換算して0.01~2wt%であることを特徴とする。

【0019】本発明の【請求項4】の酸化鉄粒子の発明は、請求項1、2又は3において、疎水性薬剤が疎水基を有する有機化合物であり、チタネート系のカップリング剤、シラン系のカップリング剤、アルミネート系のカップリング剤、シリコン化合物、界面活性剤、高級脂肪酸およびその塩類から選ばれてなるものであることを特徴とする。

【0020】本発明の【請求項5】の酸化鉄粒子の発明は、請求項1又は2において、吸油量が20mL/100g以下、電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上、高温高湿下で吸湿させた後の含有水分率が0.6%以下であることを特徴とする。

【0021】本発明の【請求項6】の酸化鉄粒子の発明は、請求項1又は2において、10kOeにおける印加磁場の残留磁化 σ_r が6emu/g以下、凝集度が35%以下、反射率(60度)が97%以上であることを特徴とする。

d, Al, Sn, Mg, Ti 各成分の濃度を外殻部の方が高くなるように勾配をつけ、かつ、芯粒子全体中の Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti 各成分の総量が各金属元素に換算してマグネタイト粒子に対して 0.2~4.0 wt% であるマグネタイト粒子が好ましい。上記濃度を外殻部の方が高くなるように勾配をつける方法としては、例えば連続的に変化させる方法、pH を調節する方法、段階的に添加する方法等、公知の手法があげられるが、何等限定されるものではない。ただし、芯粒子生成完了後の表面無機コートなどの方法で芯粒子表面に酸化物などを固着させる方法では、本発明の効果は十分に得ることができない。

【0036】更に好ましくは、芯粒子表面より Fe を芯粒子中の全 Fe に対して溶解率で 20% 及び 40% 溶解させた時の Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti の各成分の存在量の総量が各々の時点での溶解 Fe に対して A_2 (原子%)、 A_1 (原子%) とすると、 A_2 (原子%) $>$ A_1 (原子%) の条件を満たすことである。さらに、好ましくは、 $0.01 \leq (2 \times A_1 - A_2) / A_2 < 1$ を満たすことである。これは、この条件外では本目的とする特性値に達するために使用する金属成分が多く必要となり経済的でなく、飽和磁化の低下をまねいたり、外殻部のケイ素成分とのバランスにより目的とする流動性と吸湿性のバランスが取りにくくなる方向になるからである。

【0037】また、本発明には芯粒子に、更に疎水化性薬剤を被覆することが必要であり、その被覆量は 0.01~2 wt% とするのが好ましい。このようにマグネタイト粒子に上記疎水化性薬剤が被覆されていると分散性が向上するという効果を奏するからである。なお、被覆量を限定するのは、0.01 wt% 未満ではその効果が少なく、2 wt% を超える場合には、分散性の更なる向上がみられなくなるからである。

【0038】また、本発明のマグネタイト粒子は吸油量が、20 ml/100 g 以下が好ましい。これは、吸油量が 20 ml/100 g を超える場合、樹脂との混合分散性が悪くなる恐れがありトナー化後の磁性粉の露出又は、こぼれによる画像特性に影響がでる可能性があるからである。

【0039】また、本発明のマグネタイト粒子は電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上が好ましい。これは、 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以下の場合トナーが必要とする帯電量を保持する事が困難な方向にあり画像濃度低下等のトナー特性に影響を及ぼす可能性があるからである。

【0040】また、本発明のマグネタイト粒子は、高温高湿下で吸湿させた後の含有水分率が 0.6% 以下である事が好ましい。これは、0.6% を超える場合、環境性、特に高湿度下における長期放置等において帯電特性の劣化を生じるおそれがあるからである。

【0041】ここでいう高温高湿下の吸湿、及び含有水

分率とは、35℃、湿度 85% で 3 日間、吸湿させた後、カールフィッシャー法にて 150℃ における水分率を測定した値の事をいう。

【0042】すなわち、芯粒子の中心から表面に連続的にケイ素成分を存在させ、かつケイ素成分を表面に露出させ、かつ金属成分を含有させる事、更に好ましくは、ケイ素成分及び金属成分をマグネタイト粒子のより外側に偏らせて存在させることで、より少量のケイ素成分、金属成分で本発明の課題を達成できる事を本願出願人等は見出した。

【0043】なぜ、本発明のマグネタイト粒子が本目的を達成したのかについての原因は定かではないが、ケイ素成分と Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti の中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分と結合した化合物が、芯粒子外殻を均一に被覆したためと推測する。すなわち、この金属化合物形成のため、本発明のケイ素成分は非常に微細な粒子となり、それが故に、マグネタイト粒子の成長につれて母体粒子内に円滑に、かつ、均一に取り込まれ、更には芯粒子表面に薄く均一なケイ素成分が露出することになり少量の芯粒子表面露出ケイ素成分においても流動性が十分たされ、更にはその相乗効果により、電気抵抗が高く、耐環境性に優れた粒子表面の平滑なマグネタイト粒子が得られ、更に疎水化性薬剤にて被覆されたことにより、芯粒子の特徴を保持しつつ更に分散性の良好なマグネタイト粒子が得られたものと推察できる。

【0044】また、本発明のマグネタイト粒子は、粒子径に対し磁気特性のバランスの良い、とりわけ残留磁化、及び保磁力の低い物であることに加え、芯粒子表面をケイ素成分並びに Fe 以外の金属成分の存在濃度が高い為、磁気凝集の低下により、更に、流動性、及び分散性に寄与しているものと思われる。

【0045】次に、本発明の好ましい製造方法を説明する。

【0046】先づ、主成分が第一鉄塩である水溶液と、ケイ素成分、及び、鉄に対して 1.0~1.1 当量のアルカリを混合する。ここに用いられる第一鉄塩としては硫酸第一鉄が好ましい。また、ケイ素成分としては、ケイ酸化合物から調整された含水ケイ酸コロイドを含む溶液が好ましい。例えば、ケイ酸ソーダ等の使用により生成粒子中にケイ酸化合物(含水化合物を含む。)を生じせしめる事ができる。

【0047】この混合液に酸素含有ガス、望ましくは空気を吹き込み、60~100℃、好ましくは 80~90℃ で、酸化反応を行い、種晶を生成させる。この酸化反応量の制御は、反応中に未反応の水酸化第一鉄の分析と通気酸素含有ガス量を調節して行う。この酸化反応においては、pH を 7~10、好ましくは pH 7~9 に維持することが肝要である。

【0048】この酸化反応の途中で、種晶生成量が全酸

電気抵抗、芯粒子表面露出ケイ素成分の存在量、凝集度、高温高湿での吸湿後の含有水分率、吸油量、反射率を測定し、結果を表1に示す。

【0058】＊測定方法

① 粒径…透過型電子顕微鏡写真（倍率30000倍）より写真上の粒子径を測定し、その平均値をもって粒径とした。

② 磁気特性…東英工業製、振動試料型磁力計「VSM-P7型」（商品名）を用いて、印加磁場10kOeで測定した。

③ 電気抵抗…試料10gをホルダーに入れ600kg/cm²の圧力を加えて25mmφの錠剤型に成形後、電極を取り付け150kg/cm²の加圧状態で測定する。測定に使用した試料の厚さ、及び断面積と抵抗値から算出して、マグネタイト粒子の電気抵抗値を求めた。

④ 高温高湿で吸湿後の含有水分率（カールフィッシュー法）…乾燥機で150℃であらかじめ乾燥させたものを、高温高湿機（TABAI ESPEC CORP製「LHL-111」（商品名））を使用し、35℃、85%RHで3日間吸湿させたものを、Mitsubishi Chemical Ltd 製「WATER VAPO-20 RIZER VA-05」（商品名）にて150℃でマグネタイト粒子中の水分を蒸発させ、MITSUBISHI KASEI Corporation 製「MOISTUR METER CA-03」（商品名）にて検出し、マグネタイト粒子中の含有水分率を測定した。

⑤ 吸油量…JIS K 5101によって測定した。

⑥ A₂、原子%、A₄、原子%…500℃にて熱処理後、試料25gを1N-H₂SO₄水溶液に加え、60℃にて徐々に溶解し、その溶解過程で溶解液を各20mL採取し、メンブランフィルターで不溶解分を濾別した後、溶解分をプラズマ発光分析（ICP）で定量した。鉄が40%、20%溶解した時点で添加した金属成分の合計量を、溶解した鉄に対する存在率とした。

⑦ 凝集度…Hosokawa Micron 製「Powder Tester Type PT-E」（商品名）を用いて、振動時間65secにて測定した。測定結果を所定の計算式にて計算し、凝集度を求めた。そして、凝集度35%未満を低とし、35%以上を高とした。

⑧ 反射率…スチレンアクリル系樹脂（TB-1000F）をトルエン（樹脂：トルエン＝1：2）にて溶解した液を50g、試料10g、直径1mmのガラスビーズ90gを内容積140mlのビンにいれ、蓋をした後、ペイントシェーカー（トウヨウセイキ社製）にて30分間混合した。これをガラス板上に4milのアプリータを用いて塗布し、乾燥後、ムラカミ式GLOSS METER（GM-3M）にて60度の反射率を測定した。

⑨ 炭素量…酸素気流中で試料を燃焼し、発生したCO₂ガスをガスクロマトグラフィーにて定量し、試料中の炭素（C）量を求めた。

【0059】〔実施例2〕使用するケイ酸ソーダを45

9gとし、不足の硫酸第一鉄水溶液追加後の反応pHをpH6～10に維持し、反応途中（反応進行率：45%）に添加する金属成分水溶液（硫酸ニッケルが0.105mol/L、硫酸亜鉛が0.095mol/L、硫酸コバルトが0.105mol/L、硫酸マグネシウムが0.407mol/L、硫酸チタンが0.207mol/L、硫酸マンガンを0.203mol/L）を10Lとし、疎水化性薬剤としてアークロプロピトリメトキシシランを用い、マグネタイトに対し1%処理した以外は実施例1と同様に操作してマグネタイトを得た。ここで、上記反応進行率とは、未反応の水酸化第一鉄濃度を調べながら、反応の進行率を調べ、その進行率が反応当初に対して進行した割合をいう（以下同じ）。こうして得られたマグネタイトは、総Si量が0.5wt%、芯粒子表面露出量が0.11wt%、C量が0.54wt%、及び金属総量が4.0wt%であった。

【0060】〔実施例3〕不足の硫酸第一鉄水溶液追加後の反応pHをpH6～8に維持し、反応途中（反応進行率：60%）に添加する金属成分水溶液（硫酸銅が0.078mol/L、硫酸亜鉛が0.095mol/L、硫酸マンガンを0.451mol/L）を10Lとすると共にその添加時間を80分間とし、反応終了後、スラリー中にオレイン酸ナトリウム108gを溶かした水溶液を5L添加し、pHを6～8に調整して疎水化性薬剤を被覆した以外は実施例1と同様に操作してマグネタイトを得た。こうして得られたマグネタイトは、総Si量が0.7wt%、芯粒子表面露出量が0.25wt%、C量が0.71wt%、及び金属総量が2.9wt%であった。

【0061】〔実施例4〕使用するケイ酸ソーダを459gとし、反応途中（反応進行率：40%）に添加する金属成分水溶液（硫酸亜鉛が0.095mol/L、硫酸マンガンを0.203mol/L）の添加割合を添加当初は3Lとし、その30分後に3Lを添加し、更に30分後に4Lの計10Lを添加し、疎水化性薬剤としてビニルメトキシシランをマグネタイトに対し0.3wt%処理した以外は実施例1と同様に操作してマグネタイトを得た。こうして得られたマグネタイトは、総Si量が0.5wt%、芯粒子表面露出量が0.11wt%、C量が0.12wt%、及び金属総量が1.4wt%であった。

【0062】〔実施例5〕使用するケイ酸ソーダを280gとし、反応途中（反応進行率：60%）に添加する金属成分水溶液（硫酸亜鉛が0.038mol/L、硫酸マンガンを0.316mol/L、硫酸ニッケルが0.105mol/L、硫酸銅が0.078mol/L）の添加割合を添加当初から30分間で1Lを添加し、更に30分間で9Lの計10Lを添加し、疎水化性薬剤としてビニルメトキシシランを酸化鉄に対し3wt%処理した以外は実施例1と同様に操作してマグネタイトを得た。こうして得られたマグネタイトは、総Si量が0.3wt%、芯粒子表面露出量が0.04wt%、C量が1.51wt

10

20

30

40

50

	添加金属種類	総Si量 *,	芯粒子表面 露出Si 量*,	凝集量 *,	金属総量 *,	A ₁ , 原子%	A ₂ , 原子%	粒径 μm	σ, emu/g	σ, emu/g	Hc Oe	電気抵抗 Ωcm	吸油量 ml/100g	水分率 *,	凝集度	反射率 (60℃)
実施例1	Ni	0.7	0.15	0.24	0.5	2.2	1.8	0.28	82.8	3.7	49	1.4×10 ⁴	16	0.38	低	99
実施例2	Zn, Co, Ni, Mg, Ti, Mn	0.5	0.11	0.51	4.0	30.0	18.5	0.20	79.3	4.7	54	2.5×10 ⁴	15	0.38	低	100
実施例3	Zn, Mn, Cu	0.7	0.25	0.71	2.9	19.8	11.0	0.29	80.5	3.5	41	9.5×10 ⁴	15	0.32	低	99
実施例4	Zn, Mn	0.5	0.12	0.12	1.4	7.2	4.5	0.31	83.5	3.5	42	2.0×10 ⁴	17	0.36	低	99
実施例5	Zn, Mn, Cu, Ni	0.3	0.04	1.51	2.5	17.0	9.5	0.19	82.6	5.8	65	1.5×10 ⁴	14	0.32	低	100
実施例6	Co	0.9	0.02	0.86	0.3	1.5	1.0	0.21	81.9	4.4	52	3.2×10 ⁴	15	0.28	低	100
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	0.23	84.5	7.1	70	1.3×10 ⁴	20	0.58	高	65
比較例2	Ni	0.7	0.15	-	0.5	2.2	1.8	0.28	83.5	3.7	48	1.9×10 ⁴	19	0.43	低	85
比較例3	Zn, Mn	0.5	0.11	0.12	2.9	1.2	4.3	0.30	82.2	4.0	48	7.5×10 ⁴	20	0.49	高	95
比較例4	-	1.5	0.55	0.24	-	-	-	0.22	86.3	4.4	53	4.8×10 ⁴	23	0.82	低	99
比較例5	Zn, Mn, Ni	0.8	0.00	0.24	2.9	18.8	10.3	0.23	80.2	5.8	60	4.2×10 ⁴	18	0.36	高	88
比較例6	Zn, Mn, Ni	-	-	0.24	2.0	9.5	6.5	0.23	84.5	7.3	67	4.0×10 ⁴	18	0.35	高	87

*, : wt%

【0072】「表1」の結果に示されるように、本発明によって得られた実施例1～6のマグネタイト粒子は、電気抵抗、残留磁化、吸油量、含有水分率及び凝集度、反射率のいずれの特性も良好であった。

【0073】これに対して、比較例1のマグネタイト粒子は、金属成分及びケイ素成分及び疎水性薬剤がない為、電気抵抗、残留磁化、吸油量、凝集度及び反射率が劣る粒子であった。

【0074】また、比較例2のマグネタイト粒子は、疎水性薬剤がない為、反射率が劣る粒子であった。

【0075】また、比較例3のマグネタイト粒子は、芯

40 粒子表面に金属成分が少ないため、電気抵抗及び凝集度が共に劣る粒子となった。

【0076】また、比較例4のマグネタイト粒子は、Siの存在量も多く、また、芯粒子表面にSiが多く露出しているため、電気抵抗及び凝集度は良好なものの、吸油量及び含有水分率が共に高い粒子となった。

【0077】これに対して、粒子中心にはケイ素を含有するものの、表面にはケイ素が全く存在しない比較例5においては、吸油量及び含有水分率は良好なものの、芯粒子表面にケイ素成分がないことにより、添加量の割に電気抵抗が低く、そして凝集度が高く、流動性及び反射